

5 Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten

10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von, organischen Carbonaten aus einer Mischungen von Polyalkoholen und deren Carbonaten und Carbamat.

15 Organische Carbonate, wie Dimethylcarbonat und Diphenylcarbonat sind als Zwischenprodukte der chemischen Industrie für eine Vielzahl von Synthesen von größter Bedeutung.

20 So ist Dimethylcarbonat ein Ausgangsmaterial für aromatische Polycarbonate. Dimethylcarbonat wird mit Phenol zum Diphenylcarbonat umgeestert und in einer Schmelzpolymerisation mit Bisphenol zum aromatischen Polycarbonat umgesetzt (Daniele Delledonne; Franco Rivetti; Ugo Romano: "Developments in the production and application of dimethylcarbonate" Applied Catalysis A: General 221 (2001) 241 – 251). Dimethylcarbonat kann zur Verbesserung der Oktanzahl von Benzin eingesetzt werden und umweltproblematische Zusatzstoffe wie MTBE ersetzen (Michael A. Pacheco; Christopher L. Marshall: "Review of Dimethyl Carbonate (DMC) Manufacture and it's Characteristics as a Fuel Additive" Energy & Fuels 11 (1997) 2 – 29). Dabei ist vor allem die leichte biologische Abbaubarkeit, die Ungiftigkeit und die gute Anwendbarkeit als Zusatzstoff in Benzin zu nennen. Dimethylcarbonat hat eine Reihe von Anwendungen in der chemischen Synthese. Bei Temperaturen bei oder unter der Siedetemperatur von 90°C kann Dimethylcarbonat als Methoxylierungsmittel verwendet werden. Bei höheren Temperaturen um 160°C lässt sich Dimethylcarbonat als Methylierungsmittel einsetzen (Pietro Tundi; Maurizio Selva: "The Chemistry of Dimethyl Carbonate" Acc. Chem. Res. 35 (2002) 706 – 716).

35

Die bis ca. 1980 gebräuchliche Methode zur Herstellung von Dimethylcarbonat war die Alkoholyse von Phosgen mit Methanol (US 2,379,740, Pittsburgh Plate

5 Glass Company 1941) oder (Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Volume 4, 758). Die Toxizität des Phosgens und das Entstehen von korrosivem Chlorwasserstoff stehen einer umweltbewussten kommerziellen Verwendung im großen Maßstab allerdings entgegen.

10 Der zur Zeit hauptsächlich eingesetzte Prozess ist die Umsetzung von Methanol mit Kohlenmonoxid und Sauerstoff an einem Kupferchloridkontakt, beschrieben in US 5,210,269 von Enichem (1993). Diese oxidative Carbonylierung verläuft über Kupfermethoxychlorid und eine anschließende Reaktion mit Kohlenmonoxid zu Dimethylcarbonat. Das Hauptproblem dieses Prozesses ist die Deaktivierung des Katalysators durch Wasser. Der desaktivierte Katalysator muss aufwendig regeneriert oder der Wassergehalt im Reaktor klein gehalten werden.

15

Eine Variante der oxidativen Carbonylierung ist eine zweistufige Reaktion über Methylnitrit. In einem Vorreaktor wird Methylnitrit aus Methanol, Stickstoffmonoxid und Sauerstoff synthetisiert, wobei Wasser als Nebenprodukt entsteht. Nach Entfernung des Wassers wird gasförmiges Methylnitrit in einem Festbettreaktor an einem Palladiumchloridkatalysator mit CO zu Dimethylcarbonat umgesetzt; das entstehende NO wird im Kreis geführt. Dieses Verfahren hat den Nachteil, dass der Umgang mit korrosivem Stickstoffmonoxid gefährlich ist.

25

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat ist die Umesterung eines zyklischen Carbonats mit Methanol. Verfahren mit Ethylen- oder Propylencarbonat als Ausgangsmaterial sind bekannt (US 4,734,518 Texaco 1988; US 4,691,041 Texaco 1987). Ausgehend vom zyklischen Carbonat kann

30 durch eine Umesterung mit Methanol das Dimethylcarbonat und gleichzeitig jeweils ein Mol des entsprechenden Diols synthetisiert werden. Die Alkylencarbonate lassen sich einfach darstellen. Der Nachteil dieser Methode ist die Coproduktion von Diolen bei der Herstellung des Dimethylcarbonats.

35 Die direkte Alkoholyse von Harnstoff mit Methanol ist eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von Dimethylcarbonat. Die Synthese verläuft in zwei Schritten über den Carbamatsäuremethylester zum Dimethylcarbonat. Die Reaktionsge-

5 schwindigkeit wird durch das gebildete Ammoniak stark gehemmt. Zur verbesserten Synthese wurden daher chemische und physikalische Methoden vorgeschlagen, um das entstehende Ammoniak zu entfernen.

Auch eine Fällung des entstehenden Ammoniaks durch BF_3 wurde erfolgreich 10 durchgeführt (US 2,834,799; 1958), ist jedoch angesichts der entstehenden Salzfrachten unwirtschaftlich.

Das Entfernen des Ammoniaks (US 4,436,668; BASF1984) durch Zugabe von 15 inertem Gas in einer zweiten Stufe lieferte bislang nur ungenügende Umsätze und Selektivitäten. Zur Verbesserung des Prozesses wurde eine zweite Stufe mit einem Katalysator-Reaktanden Dialkyl-isozyanat-alkoxyzinn (US 5,565,603; Exxon 1996; US 5,561,094; Exxon 1996) eingesetzt, der durch Methanol in situ hergestellt wird. Als Nachteil ist die Bereitstellung und Aufarbeitung des Katalysator-Reaktanden zu nennen.

20

Eine Alternative zur direkten Synthese ist der Einsatz eines zyklischen Carbonats (US 5,489,702 Mitsubishi Gas Chemical 1996; US 5,349,077; Mitsubishi Gas Chemical 1994). Hier wird in einem ersten Schritt ein Diol mit Harnstoff umgesetzt und ein zyklisches Alkylencarbonat mit 5 bzw. 6 Ringatomen synthetisiert. Im zweiten Prozessschritt wird das Alkylencarbonat mit Methanol umgeestert. Das Diol kann anschließend im Kreislauf gefahren werden.

Die bei der Alkoholyse hergestellten Zwischenprodukte müssen anschließend 30 mit Methanol umgeestert werden, um das Dimethylcarbonat als Produkt zu erhalten. Die Umesterung ist eine katalysierte Reaktion. Als heterogene Katalysatoren werden basische Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. Oxide eingesetzt. Beispiele für Alkali- oder Erdalkalimetalle in Zeolithen sind in US 6,365,767 der Exxon, Beispiele für Metalloxide sind in US 6,207,850 Mobil Oil genannt. Verfahren zur Umesterung von Ethylen- und Propylenkarbonaten mit Alkoholen in 35 Gegenstrom-Festbett-Rohrreaktoren mit homogenen oder heterogenen Katalysatoren (US 5,231,212; Bayer 1993; US 5,359,188; Bayer 1994) sowie ein Verfahrenspatent zur Synthese über Epoxide mit anschließender Umesterung an

5 bifunktionellen Katalysatoren (US 5,218,135; Bayer 1993) sind ebenfalls bereits bekannt. Die Umesterung von zyklischen Carbonaten mit Alkoholen in einer Reaktivdestillation ist beschrieben (US 6,346,638; Asahi Kasei Kabushiki Kais-
ha 2002). Eine Reaktivextraktion mit Kohlenwasserstoffen oder Benzin als Pha-
se zur Aufnahme des Dimethylcarbonats und einer polaren Phase aus Alkylen-
10 carbonat zur Aufnahme der Alkohole ist aus der US 5,489,703 bekannt.

Nur wenige dieser prinzipiell möglichen Synthesewege sind für eine technische und wirtschaftliche Realisierung aussichtsreich. Bei geforderten großen Mengen an Dimethylcarbonat kommen nur solche Verfahren in Betracht, die auch die notwendigen Rohstoffe in genügender Menge preiswert zur Verfügung haben.
15 In den letzten Jahren wurde deshalb verstärkt daran gearbeitet, die Herstellung von organischen Carbonaten, vorzugsweise Dimethylcarbonat, basierend auf Harnstoff und Methanol technisch durchzuführen. Trotz zahlreicher Entwicklungen besitzen die bisher beschriebenen Verfahren zum Teil erhebliche Nachtei-
20 le, so dass eine elegante technische Route zur Gewinnung von organischen Carbonaten wie DMC noch aussteht.

Als nachteilig erweist sich bei den bisher beschriebenen Verfahren:

25 - Die Reaktion von Harnstoff mit Methanol verläuft über die Zwischenstufe des Carbamates.

- Während der Reaktion wird Ammoniak abgespalten, welches entfernt werden muss.

30 - Die Reaktion verläuft wegen der unzureichenden Ammoniakabtrennung nur zu geringen Umsatzgraden.

- Ammoniak kann prinzipiell durch verschiedene Methoden aus dem Reak-
tionsgemisch entfernt werden, jedoch wird bei den aus dem Stand der
35 Technik bekannten Verfahren hierbei ein zu entsorgender Feststoff ge-
bildet oder ein großer Teil des eingesetzten Methanols mit ausgetragen.

5 - Große Mengen von Methanol müssen im Kreislauf gefahren werden.

- Ein für DMC entwickeltes Verfahren lässt sich nicht ohne Weiteres auf die Synthese anderer Carbonate ausweiten.

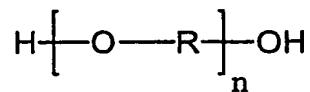
10 Um diese Nachteile zu überwinden, wurde in der gleichzeitig eingereichten deutschen Patentanmeldung (internes Aktenzeichen: L 1 P 22) ein neues Zwischenprodukt und eine Synthese dieses Zwischenprodukts beschrieben, das einen so hohen Siedepunkt hat, dass es auch bei der notwendigen Austreibung des Ammoniaks durch Strippen nicht mit entfernt wird.

15 Dieses Zwischenprodukt ist eine Mischung verschiedener Polyalkohole und deren Carbonate und Carbamate und hat den besonderen Vorteil, dass es eine Funktion als Hilfsstoff für die Herstellung von organischen Carbonaten auch dann erfüllen kann, wenn es nicht in reiner Form, sondern als Mischung vorliegt. Durch Einsatz dieser Mischung kann sowohl die Löslichkeit für den Harnstoff wie auch das Siedeverhalten den Erfordernissen der Ammoniakentfernung entsprechend eingestellt werden. Die Verwendung dieses Zwischenproduktes zur Herstellung von organischen Carbonaten ist Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

20

25 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von organischen Carbonaten besteht darin, dass eine Mischung von Polyalkoholen und deren organischen Carbonaten und Carbamaten, die durch Umsetzung von Harnstoff, einem substituierten Harnstoff, einem Salz oder Ester der Carbamidsäure oder einem ihrer N-substituierten Derivate (Alkyl-, Aryl-Reste wie Methyl-, Ethyl-, Phenyl-, Benzyl-) mit polymeren mehrfunktionalen Alkoholen wie Polyalkyleneglykolen, Polyester-Polyolen oder Polyether-Polyolen der allgemeinen Formel I

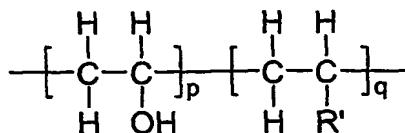
30



5 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten,

oder vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkoholen der allgemeinen Formel II

10



in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 bis 20 bedeuten

15

oder mit Mischungen dieser Verbindungen, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden alkalischen Katalysators gewonnen und der dabei frei werdende Ammoniak oder das Amin aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum entfernt wurde, mit ei-

20 nem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung organischer Carbonate und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird, die im Kreislauf wieder zur Herstellung einer Mischung von organischen Carbonaten oder Carbamaten durch Umsetzung mit Harnstoff, substituierten Harnstoffen, Salzen oder Estern der Carbamidsäure oder einem ihrer N-substituierten Derivate verwendet werden.

25 In dem erfindungsgemäßen Verfahren werden zur Herstellung von Dimethylcarbonat und/oder anderen Alkylcarbonaten als Alkohole Methylalkohol und/oder geradkettige oder verzweigte, aliphatische Alkohole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

30 Zur Herstellung von Diphenylcarbonat und/oder Arylcarbonaten werden Phenol und/oder substituierte Phenole verwendet, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppen tragen.

35

5 Die erfindungsgemäße Umsetzung der Mischung von polymeren Alkoholen und deren Carbonaten bzw. Carbamaten mit einem Alkohol oder einem Phenol unter Bildung organischer Carbonate wird in vorteilhafter Weise bei Temperaturen zwischen 10°C und 270°C durchgeführt. Hierbei wird in Gegenwart von Katalysatoren gearbeitet. Hierfür sind alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide,

10 Alkoholate der ersten und zweiten Hauptgruppe oder der 1. Bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, basische Zeolithe oder polymere Ionenaustauscher als Katalysatoren geeignet. Beispielsweise sind Magnesium- oder Zinkkatalysatoren, die sowohl als Oxid oder auch als Acetat eingesetzt werden können katalytisch wirksam.

15

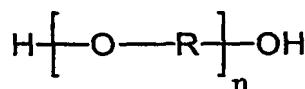
Bei Temperaturen zwischen 10°C und 270°C °C erfolgt eine zügige Umsetzung der Mischung der organischen Carbonate und Carbamate mit aliphatischen oder araliphatischen Alkoholen oder Phenolen. Vorteilhaft ist die Anwendung eines leicht erhöhten Drucks von ca. 6 bar und einer Temperatur von etwa

20 140°C. Das Gleichgewicht ist nach weniger als einer Stunde im Batchbetrieb eingestellt.

Die nach der Aufarbeitung zurückgebildeten polymeren Polyalkohole der Formeln I und II werden im Kreislauf zurückgeführt und erneut zur Herstellung einer Mischung von organischen Carbonaten oder Carbamaten eingesetzt.

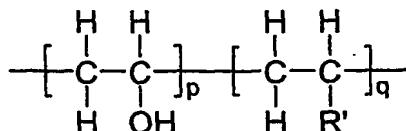
5 Patentansprüche:

10 1. Verfahren zur Herstellung eines organischen Carbonats aus einer Mischung von polymeren Polyalkoholen und deren Carbonaten und Carbamaten, die durch Umsetzung von Harnstoff, einem substituierten Harnstoff, einem Salz oder Ester der Carbamidsäure oder einem ihrer N-substituierten Derivate mit einem Polyalkylenglykol, Polyester-Polyol oder einem Polyether-Polyol der allgemeinen Formel I



20 in dem R eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und n eine Zahl zwischen 2 und 20 bedeuten, oder

mit einem vollständig oder teilweise hydrolysierten Polyvinylalkohol der allgemeinen Formel II



25

in der R' eine Alkyl-, Aryl- oder Acylgruppe mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, p und q Zahlen zwischen 1 bis 20 bedeuten, oder mit Mischungen dieser Verbindungen, ohne oder in Gegenwart eines die Ammoniakabspaltung begünstigenden, alkalischen Katalysators und Abtrennung des dabei frei werdenden Ammoniaks oder des Amins aus der Reaktionsmischung durch ein Strippgas und/oder Dampf und/oder Vakuum erhältlich ist, dadurch gekennzeichnet, dass diese Mischung mit Alkoholen oder Phenolen unter Bildung von deren

5 Carbonaten und Rückbildung der polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass alkalisch reagierende Salze, Oxide, Hydroxide, Alkoholate mit Elementen der Gruppen 10 Ia, Ib, IIa, IIb, IIIa, IIIb, IVa, IVb, Va, Vb, VIb, VIIb, VIIIb, des Periodensystems, basische Zeolithe, polymere Ionenaustauscher oder Tetraalkylammoniumsalze oder Triphenylphosphine oder tertiäre Amine als Katalysatoren eingesetzt werden.

15 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zurückgebildeten polymeren Polyalkohole der Formeln I oder II im Kreislauf wieder zur Herstellung einer Mischung von organischen Carbonaten oder Carbamaten eingesetzt werden.

20 4. Verfahren zur Herstellung von Dimethylcarbonat und/oder anderer organischer Carbonate nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Alkohol Methylalkohol und/oder geradkettige oder verzweigte, aliphatische Alkohole mit 2 – 10 Kohlenstoffatomen eingesetzt werden.

25 5. Verfahren zur Herstellung von Diphenylcarbonat und/oder Arylcarbonaten nach den Ansprüchen 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass Methylalkohol und/oder geradkettige oder verzweigte aliphatische Alkohole mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und/oder zyklische Alkohole mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Phenol und/oder substituierte Phenole verwendet werden, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisende Alkylgruppen tragen und/oder aromatische Alkohole, die 6 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisen und /oder Heteroatome enthaltende Alkohole und/oder eine Mischung dieser Stoffe verwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007913

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C68/06 C07C68/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C C07D C08G C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 638 541 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15 February 1995 (1995-02-15) page 3, line 23 - line 46 page 5, line 8 - line 10 page 5, line 35 - line 42	1
A	& US 5 489 702 A (KIMIZUKA KEN-ICHI ET AL) 6 February 1996 (1996-02-06) cited in the application	1
A	EP 0 041 622 A (BASF AG) 16 December 1981 (1981-12-16) page 2, line 6 - line 29 page 3, line 1 - line 5 page 4, paragraph 2 page 5, line 10 - line 12 page 8, paragraph 2 - page 9, paragraph 2 -/-	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

27 October 2004

Date of mailing of the International search report

09/11/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/007913

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	& US 4 436 668 A (HARDER WOLFGANG ET AL) 13 March 1984 (1984-03-13) cited in the application -----	1
A	EP 0 866 051 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 23 September 1998 (1998-09-23) the whole document -----	1
A	EP 0 478 073 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1 April 1992 (1992-04-01) claims 4,5 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/007913

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0638541	A	15-02-1995	JP	3374863 B2	10-02-2003
			JP	7053470 A	28-02-1995
			DE	69409595 D1	20-05-1998
			DE	69409595 T2	27-08-1998
			EP	0638541 A1	15-02-1995
			US	5489702 A	06-02-1996
US 5489702	A	06-02-1996	JP	3374863 B2	10-02-2003
			JP	7053470 A	28-02-1995
			DE	69409595 D1	20-05-1998
			DE	69409595 T2	27-08-1998
			EP	0638541 A1	15-02-1995
EP 0041622	A	16-12-1981	DE	3021554 A1	24-12-1981
			DE	3162857 D1	03-05-1984
			EP	0041622 A1	16-12-1981
			JP	1049698 B	25-10-1989
			JP	1566977 C	25-06-1990
			JP	57026645 A	12-02-1982
			US	4436668 A	13-03-1984
US 4436668	A	13-03-1984	DE	3021554 A1	24-12-1981
			DE	3162857 D1	03-05-1984
			EP	0041622 A1	16-12-1981
			JP	1049698 B	25-10-1989
			JP	1566977 C	25-06-1990
			JP	57026645 A	12-02-1982
EP 0866051	A	23-09-1998	JP	10259166 A	29-09-1998
			JP	10279536 A	20-10-1998
			JP	11060541 A	02-03-1999
			DE	69801609 D1	18-10-2001
			DE	69801609 T2	04-07-2002
			EP	0866051 A1	23-09-1998
			US	6031122 A	29-02-2000
EP 0478073	A	01-04-1992	CA	2051488 A1	21-03-1992
			EP	0478073 A2	01-04-1992
			JP	6025103 A	01-02-1994
			MX	9101179 A1	04-05-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PT/EP2004/007913

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C68/06 C07C68/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C C07D C08G C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 638 541 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 15. Februar 1995 (1995-02-15) Seite 3, Zeile 23 – Zeile 46 Seite 5, Zeile 8 – Zeile 10 Seite 5, Zeile 35 – Zeile 42	1
A	& US 5 489 702 A (KIMIZUKA KEN-ICHI ET AL) 6. Februar 1996 (1996-02-06) in der Anmeldung erwähnt	1
A	EP 0 041 622 A (BASF AG) 16. Dezember 1981 (1981-12-16) Seite 2, Zeile 6 – Zeile 29 Seite 3, Zeile 1 – Zeile 5 Seite 4, Absatz 2 Seite 5, Zeile 10 – Zeile 12 Seite 8, Absatz 2 – Seite 9, Absatz 2 -/-	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *'A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *'E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *'L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *'O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *'P* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *'T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *'X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfänderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *'Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfänderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *'&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
27. Oktober 2004	09/11/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kardinal, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/007913

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	& US 4 436 668 A (HARDER WOLFGANG ET AL) 13. März 1984 (1984-03-13) in der Anmeldung erwähnt	1
A	EP 0 866 051 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO) 23. September 1998 (1998-09-23) das ganze Dokument	1
A	EP 0 478 073 A (UNION CARBIDE CHEM PLASTIC) 1. April 1992 (1992-04-01) Ansprüche 4,5	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/007913

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0638541	A	15-02-1995	JP	3374863 B2	10-02-2003
			JP	7053470 A	28-02-1995
			DE	69409595 D1	20-05-1998
			DE	69409595 T2	27-08-1998
			EP	0638541 A1	15-02-1995
			US	5489702 A	06-02-1996
US 5489702	A	06-02-1996	JP	3374863 B2	10-02-2003
			JP	7053470 A	28-02-1995
			DE	69409595 D1	20-05-1998
			DE	69409595 T2	27-08-1998
			EP	0638541 A1	15-02-1995
EP 0041622	A	16-12-1981	DE	3021554 A1	24-12-1981
			DE	3162857 D1	03-05-1984
			EP	0041622 A1	16-12-1981
			JP	1049698 B	25-10-1989
			JP	1566977 C	25-06-1990
			JP	57026645 A	12-02-1982
			US	4436668 A	13-03-1984
US 4436668	A	13-03-1984	DE	3021554 A1	24-12-1981
			DE	3162857 D1	03-05-1984
			EP	0041622 A1	16-12-1981
			JP	1049698 B	25-10-1989
			JP	1566977 C	25-06-1990
			JP	57026645 A	12-02-1982
EP 0866051	A	23-09-1998	JP	10259166 A	29-09-1998
			JP	10279536 A	20-10-1998
			JP	11060541 A	02-03-1999
			DE	69801609 D1	18-10-2001
			DE	69801609 T2	04-07-2002
			EP	0866051 A1	23-09-1998
			US	6031122 A	29-02-2000
EP 0478073	A	01-04-1992	CA	2051488 A1	21-03-1992
			EP	0478073 A2	01-04-1992
			JP	6025103 A	01-02-1994
			MX	9101179 A1	04-05-1992